

ÜBER DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT VON POLYKRISTALLINEM SELEN MIT BROM—ZUSATZ

Von L. GOMBAY, J. KISPÉTER und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. November, 1967)

Der Dunkel- und Photostrom, sowie die spektrale Verteilung des letzteren wurde in reinem und mit Brom dotiertem polykristallinem Selen bei verschiedenen Feldstärken und Belichtungsintensitäten gemessen. Das Ohmsche Gesetz erwies sich weder für Reinselen noch für die dotierten Selenschichten gültig. Dunkel- und Photostrom sind keine monotone Funktionen der Bromkonzentrationen und beide zeigen Extremwerte bei denselben Konzentrationen. Bei unzerlegtem Licht ist der Photostrom der Kubikwurzel der Belichtungsintensität proportional. Nach vorhergehendem Dunkelstrom war der Photostrom größer; bei Reinselen ergab sich im Bereiche der Grundgitterabsorption ein negativer Photostrom, was durch das „Potentialbarrier—Hopping—Modell“ erklärt werden kann.

Einleitung

Selen war der erste bekannte Photoleiter (1), doch stehen uns über die Photoleitfähigkeit des polykristallinen Selens noch immer verhältnismäßig wenige exakte Daten zur Verfügung. Das ist dem Umstande zuzuschreiben, daß das Selen sehr verwickelte Eigenschaften besitzt, die durch die in der praktischen Anwendung meistens gebrauchte doppelte Dotierung sowie durch das Tempern mit verschiedener Zeitdauer und bei verschiedener Temperatur, sowie durch die elektrische Formierung noch weiter kompliziert werden.

In der letzten Zeit haben wir Versuche zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des in der Praxis verwendeten doppelt dotierten Selens (2), über das Kristallisieren einer aufgedampften, mit Brom dotierten Selenschicht (3), sowie zur Klärung der Grenzen der elektrischen Formierung (4) und des Vortemperns (5) durchgeführt. Als Ergänzung dieser Versuche wurde in gegenwärtiger Arbeit die Photoleitfähigkeit einer mit Brom dotierten Selenschicht von ähnlicher Zusammensetzung und Dimensionen bestimmt.

Experimentelles

Mit Rücksicht auf das Gesagte wurde die auf eine Quarzplatte aufgedampfte Selenschicht von $16 \times 5 \times 0,05 \text{ mm}^3$ bei 210°C in die hexagonale Modifikation übergeführt, dann die Goldelektroden in 16 mm Abstand aufgedampft. Die Bromkonzentration, d. h. die Anzahl der Bromatome je Selenatom, im Selen von Reinheitsgrade 99,995% wurde von 0,014 bis 0,14 geändert. Zur Belichtung diente eine 90 W Wolfram-Spirallampe, dessen Lichtstärke bei unzerlegtem Licht mittels eines Graukeils mit 30 Stufen in drei Größenordnungen variiert werden konnte, während

zur monochromatischen Belichtung ein Zeissches Spiegelmonochromator Typ SPM 1 benützt wurde. Die Spaltbreite wurde in dem benützten Wellenlängengebiet von 400—1000 nm derart gewählt, daß die durchgelassene Bandbreite $\Delta\lambda$ bei allen Wellenlängen etwa 6 nm betrug. Der Strom wurde mit einem Clamman und Grahnert-schen Gleichstrommeßverstärker Typ MV4/10 von 17 M Ω Eingangswiderstand

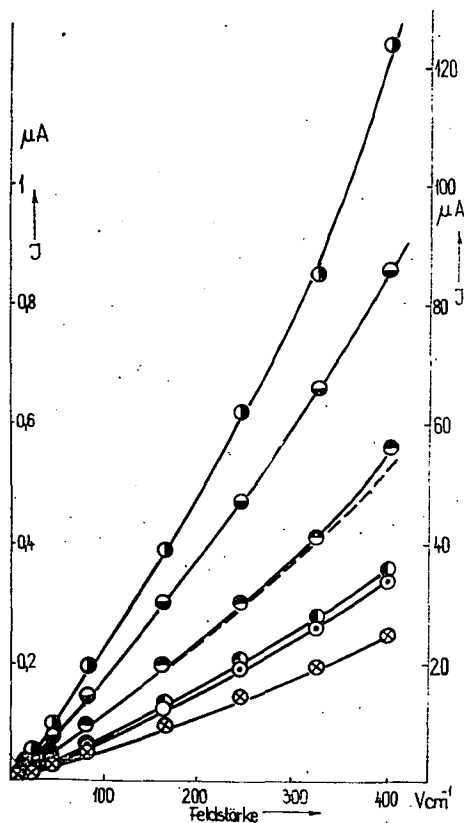


Fig. 1. Spannungsabhängigkeit des Dunkelstromes von Selenschichten mit verschiedenen Brom-Konzentrationen (Die strichlinie zeichnet Konzentration 0,00, sonst wie in Fig. 3)

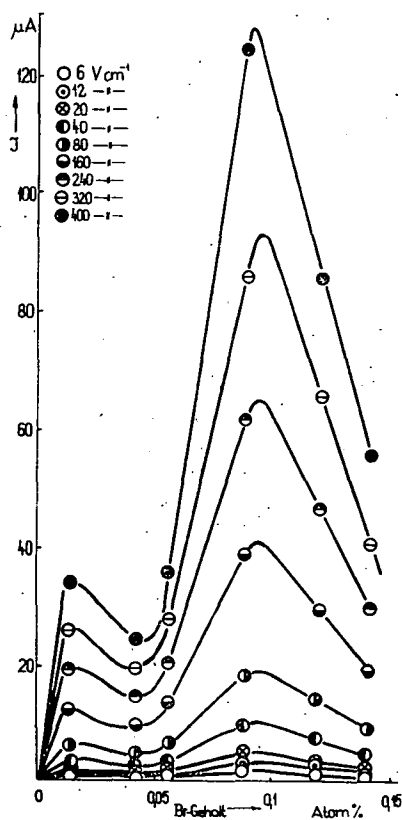


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit des Dunkelstromes von Selenschichten mit Brom-Zusatz bei verschiedenen Feldstärken

gemessen und der Photostrom auf 0,2 mm Spaltbreite bezogen. Der Dunkelstrom, der den Photostrom um mehrere Größenordnungen übertraf, wurde bei der Messung des Photostromes kompensiert. Der Photostrom blieb aber auch bei konstanter Belichtung nicht konstant, sondern nahm monoton zu; die Sättigung des Photostromes war mit unseren Proben — im Gegensatz zu den Resultaten anderer Forscher (6) — auch in einer halben Stunde nicht zu erreichen; der Anfangszustand wurde im Dunkeln erst nach 24 Stunden erreicht. Da der Grund dieses Benehmens im

„Sekundärstrom“ zu suchen ist, dessen Stärke mit der Belichtung wächst, war die letztere auf eine — auch mit Rücksicht auf die Einstellzeit des Meßinstrumentes noch zulässige — möglichst minimale Dauer zu beschränken. Deshalb wurde als Belichtungsdauer einheitlich 3 s gewählt und mit einem automatischen Schalter verwirklicht. Dadurch war zu erreichen, daß jede Messung in demselben Zustande begann.

Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 1 zeigt den Dunkelstrom als Funktion der Feldstärke für verschiedene Konzentrationen der Dotierung. Aus der Figur ist ersichtlich, daß der Dunkelstrom des absichtlich nicht dotierten „Reinselens“ sowie der Selschichten mit verschiedener Brom-Konzentration dem Ohmschen Gesetze nicht gehorcht und die Leitfähigkeit mit steigender Brom-Konzentration nicht monoton wächst, was mit den Feststellungen anderer Autoren übereinstimmt (7). Der Dunkelstrom des Reinselens ist um zwei Größenordnungen kleiner (s. die linke Koordinatenskalen in Fig. 1), als der des Sels mit der von uns angewendeten kleinsten Dotierung (0,014). Die Leitfähigkeit des letzteren betrug nur die Hälfte der von uns gefundenen höchsten Leitfähigkeit, die bei Proben von 0,095 Konzentration gemessen wurde. Diese Zusammenhänge für den Dunkelstrom sind bei allen angewendeten Feldstärken ($6\text{--}400\text{ V cm}^{-1}$) gültig.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Dunkelstromes tritt in Fig. 2 noch klarer hervor. Hier sind zwei Maxima zu finden, das kleinere bei der Konzentration 0,015, das größere bei 0,095. Außer der Konzentration der Dotierung spielt auch die Wärmebehandlung der Proben eine wichtige Rolle im Zustandekommen des Dunkelstromes.

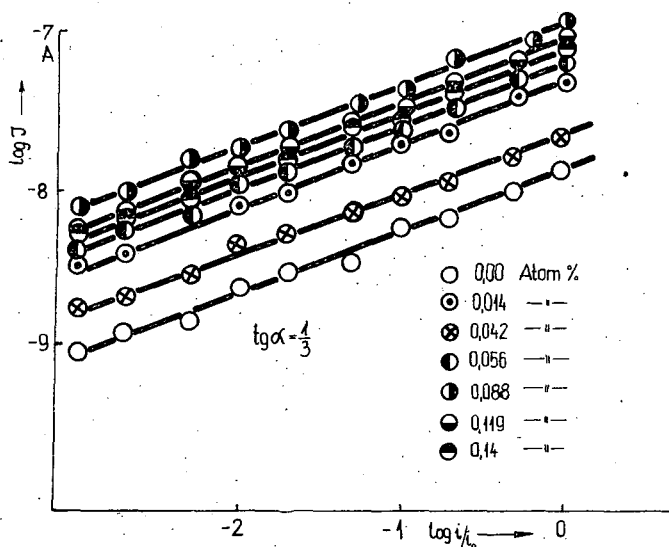


Fig. 3. Abhängigkeit des Selen-Photostromes von der Belichtungsintensität in unzerlegtem Licht bei verschiedenen Brom-Konzentrationen (Statt $\log i/i_0$ lies $\log i/1000 i_0$)

Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Photostromes in unzerlegtem Licht und der Belichtungsintensität ist in Fig. 3 für verschiedene Konzentrationen dargestellt. Vom Meßfehler abgesehen ist dieser Zusammenhang linear, und wenn der Photostrom mit I , die einfallende Lichtintensität mit i bezeichnet wird, so ist für alle benützten Konzentrationen

$$I = ci^{1/3}$$

gültig, worin die Konstante c eine nichtmonotone Funktion der Dotierungskonzentration ist.

Wenn der Photostrom für alle benützten Belichtungsintensitäten als Funktion der Dotierung dargestellt wird, erhalten wir Fig. 4, aus der klar ersichtlich ist, daß der Photostrom bei derselben Lichtintensität sich mit der Brom-Konzentration nicht monoton ändert. Ein Vergleich mit Fig. 2 zeigt, daß die Extremwerte des Photostromes bei denselben Konzentrationen auftreten, wie die des Dunkelstromes, d.h. Dunkel- und Photostrom ändern sich mit der Dotierung in gleicher Weise. Das bedeutet, daß sich in unseren die maximalen Ströme liefernden Proben verhältnismäßig günstige Zentren ausbilden, die bei allen in den Versuchen benützten Feldstärken und Lichtintensitäten maximale Dunkel- bzw. Photoströme erzeugen. Die Maxima sind bei höherer Konzentration größer, als die bei kleinerer Konzentration. Das Ver-

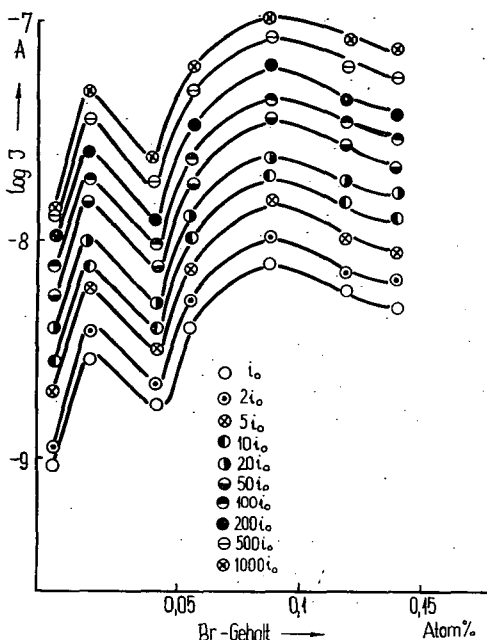


Fig. 4. Abhängigkeit des Photostromes von der Brom-Konzentration der Selschichten in unzerlegtem Licht bei verschiedenen Belichtungsintensitäten

hältnis ihrer Werte ist für Dunkelstrom $\approx 3,5$, für Photostrom $\approx 2,5$.

Fig. 5 A bis G zeigen die spektrale Verteilung des Photostromes, und zwar Fig. 5A für Reinselen, Fig. 5 B bis G für unsere Proben in der Reihenfolge der zunehmenden Brom-Dotierung. In allen Figuren stellen die Kurven a die sofort nach dem Anlegen der Spannung gemessenen Photoströme dar, die Kurven b die Photoströme nach 24 stündigem Dunkelstrom, die Kurven c die stabilisierten Photostromwerte nach siebentägigem Dunkelstrom. Aus allen Figuren ist ersichtlich, daß die erste Photostrommessung bei allen Konzentrationen kleinere Werte ergab, als die nach dem vorhergehenden Dunkelstrom gemessenen. Im langwelligen Gebiet konnten sogar bei der ersten Photostrommessung keine gut bestimmbareren Messwerte erhalten werden. Der Unterschied zwischen den stabilisierten und den bei der sofortigen Messung erhaltenen Photostromwerten war in dem die maximalen Stromwerte erzeugenden Wellengebiet der Belichtung am kleinsten. Der auffallendste Unterschied in der spektralen Verteilung des Photostromes zeigte sich bei dem

Reinselen; hier ergaben sich nämlich im stationären Zustande im kurzwelligen Gebiet unter 600 nm negative Photoströme (I_-).

Diese Meßergebnisse lassen sich in folgender Weise erklären. Während des Dunkelstromes wird ein bedeutender Anteil der Haftstellen mit Ladungsträgern

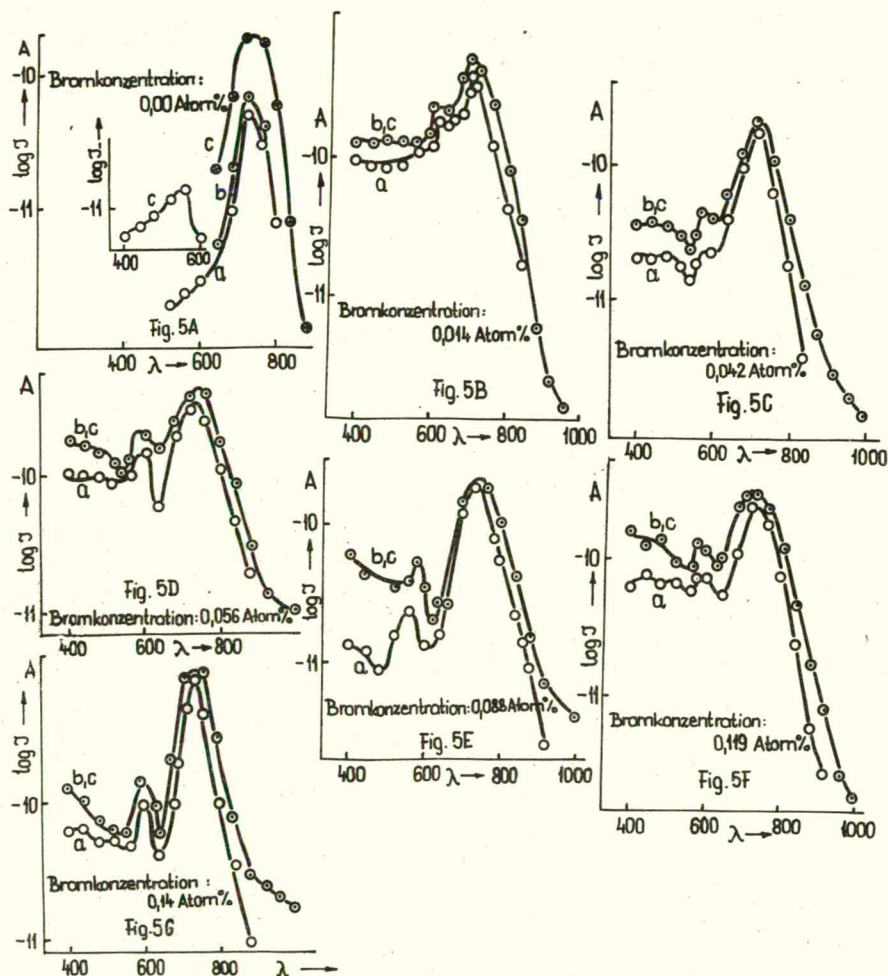


Fig. 5. Spektrale Verteilung des Photostromes von Selschichten mit verschiedener Bromdotierung in der Reihenfolge der Bromkonzentrationen (Fig. 5A: 0,00, Fig. 5B: 0,014, Fig. 5C: 0,042, Fig. 5D: 0,056, Fig. 5E: 0,088, Fig. 5F: 0,119, Fig. 5G: 0,14)

aufgefüllt, und so können weniger weitere auf Einwirkung der Lichtabsorption freiwerdende Ladungsträger eingefangen werden; deshalb wird der Photostrom nach dem vorhergehenden Dunkelstrom größer als vorher. In dem langwelligen Bereich werden die mit sehr kleiner Energie freigegebenen Ladungsträger durch

die leeren Haftstellen sämtlich eingefangen, ohne vorhergehendem Dunkelstrom kann hier daher kein Photostrom gemessen werden. Im kurzwelligen Bereich werden zwar die mit größerer Energie freiwerdenden Ladungsträger von den Haftstellen weniger eingefangen, trotzdem sind die experimentell erhaltenen verhältnismäßig großen Unterschiede und der negative Photostrom durch das „Potentialbarrier-Hopping-Modell“ (8) gut zu deuten, wenn angenommen wird, daß die Potentialbarriere im Bereich zwischen den Kornbegrenzungen durch die Lichtabsorption derart geändert wird, daß sie durch die Defektelektronen schwerer zu bewältigen ist und die Potentialmulden zwischen den Kornbegrenzungen für einige Defektelektronen sogar zu Haftstellen werden. Wird aber die Reinselenschicht im Gebiete der Grundgitterabsorption belichtet, so verbraucht, der Hüpfprozeß bei der angeregten Potentialbarriere im Bereiche zwischen den Kornbegrenzungen so viel Energie, daß eine größere Anzahl von Ladungsträgern eingefangen wird, als die der freigegebenen Defektelektronen, und deshalb ein negativer Photostrom entsteht.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Smith, W.: Am. J. Sci. **5**, 301 (1873).
- [2] Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 30 (1962).
- [3] Kispéter, J., L. Gombay, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 27 (1966).
- [4] Kispéter, J., J. Lang, L. Gombay: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 85 (1964).
- [5] Lang, J., J. Kispéter, L. Gombay: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 103 (1966).
- [6] Polke, M., G. Storch, F. Stöckmann: Z. Phys. **154**, 51 (1959).
- [7] Plessner, K. W.: Proc. Phys. Soc. Sec. B **64**, 671 (1951). Nasledov, D. N., B. V. Sokolov: Sh. tech. Fis. **28**, 704 (1958).
- [8] Eggert, H.: Z. Naturforschg. **21a**, 658 (1966).

О ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ БРОМА

Л. Гомбай, И. Кишпетер и Я. Ланг

В зависимости от различных сил электрического поля и интенсивности света, а также от спектрального распределения, измерились темный ток и фототок микрокристаллического селена, добавленного с бромом. Закон Ома не действителен ни для одного. Темный ток и фототок не являются монотонной функцией концентрации брома и предельные значения в обоих случаях одинаковы. Фототок пропорциональный кубическому корню интенсивности неразложенного света. После предварительного темного тока увеличился фототок и при чистом слое селена в области обсорпции решетки основания создался отрицательный фототок, который объясняется „Потенциалбарьер—Гоппинг модельем“.